

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018011

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-412648  
Filing date: 11 December 2003 (11.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2004/018011

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日  
Date of Application:

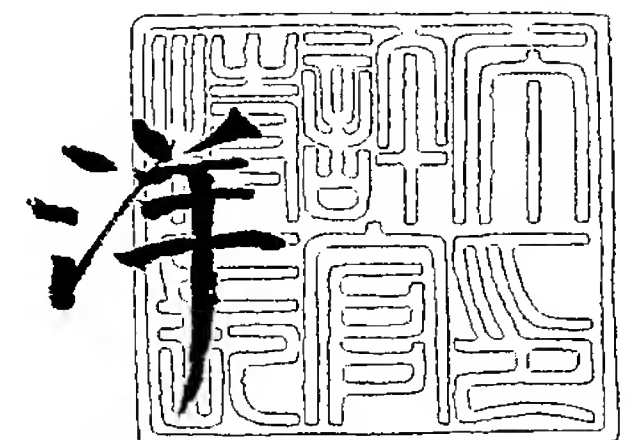
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 1 2 6 4 8  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 4 1 2 6 4 8 ]

出 願 人                      住 友 電 気 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 3 1 3 3

【書類名】 特許願  
【整理番号】 103I0100  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01B 31/02  
C01B 31/06  
C04B 35/52 301

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内  
【氏名】 角谷 均

【特許出願人】  
【識別番号】 000002130  
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100102691  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中野 稔

【選任した代理人】  
【識別番号】 100111176  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 服部 保次

【選任した代理人】  
【識別番号】 100112117  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 山口 幹雄

【選任した代理人】  
【識別番号】 100116366  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 二島 英明

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 008224  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0114173

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

実質的にダイヤモンドのみからなる多結晶体であって、ダイヤモンドの最大粒径が 1 0 0 n m 以下、平均粒径が 5 0 n m 以下で、ダイヤモンド粒子内にホウ素を 1 0 p p m 以上 1 0 0 0 p p m 以下含むことを特徴とする、高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体。

## 【請求項 2】

前記ダイヤモンドの比抵抗が、1 0  $\Omega$  c m 以下である請求項 1 に記載の高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体。

## 【請求項 3】

前記ダイヤモンドの最大粒径が 5 0 n m 以下で、平均粒径が 3 0 n m 以下である請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体。

## 【請求項 4】

硬度が 8 0 G P a 以上である請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載の高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体。

## 【請求項 5】

硬度が 1 1 0 G P a 以上である請求項 4 に記載の高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体。

## 【請求項 6】

ホウ素を含むグラファイトを不活性ガス中で、遊星ボールミル等で機械的に粉碎して非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質を作製し、これを、温度 1 5 0 0  $^{\circ}$ C 以上で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させることを特徴とする高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体の製造方法。

## 【請求項 7】

前記非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質の最大粒径が 1 0 0 n m 以下である請求項 6 に記載の高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体の製造方法。

## 【請求項 8】

前記非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質の最大粒径が 5 0 n m 以下である請求項 6 に記載の高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体の製造方法。

## 【請求項 9】

前記非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質の X 線回折図形の (0 0 2) 回折線の半値幅より求められる結晶子サイズが 5 0 n m 以下である請求項 6 に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。

## 【請求項 1 0】

前記非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質の X 線回折図形の (0 0 2) 回折線の半値幅より求められる結晶子サイズが 1 0 n m 以下である請求項 6 に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。

## 【請求項 1 1】

前記非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質の X 線回折図形に (0 0 2) 回折線が認められない請求項 6 に記載の高硬度ダイヤモンド多結晶体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体およびその製造方法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ダイヤモンドおよびその製造方法に関するもので、特に、切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどに用いられる高硬度・高強度で、耐熱性・耐酸化性に優れるダイヤモンド多結晶体とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

【特許文献1】 特開平 4 - 7 4 7 6 6 号公報

【特許文献2】 特開平 4 - 1 1 4 9 6 6 号公報

【非特許文献1】 F. P. Bundy J. Chem. Phys., 38 (1963) 631-643

【非特許文献2】 M. Wakatsuki et. al. Japan. J. Appl. Phys., 11 (1972) 578-590

【非特許文献3】 S. Naka et. al. Nature 259 (1976) 38 従来の切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどに使われるダイヤモンド多結晶体には、焼結助剤あるいは結合剤として Co、Ni、Fe などの鉄族金属や、SiC などのセラミックスが用いられている。また、焼結助剤として炭酸塩を用いたものも知られている（[特許文献3]、[特許文献4]）。これらは、ダイヤモンドの粉末を焼結助剤や結合剤とともにダイヤモンドが熱力学的に安定な高压高温条件下（通常、圧力 5～8 GPa、温度 1300～2200℃）で焼結することにより得られる。一方、天然に産出するダイヤモンド多結晶体（カーボナードやバラス）も知られ、一部掘削ビットとして使用されているが、材質のバラツキが大きく、また産出量も少ないため、工業的にはあまり使用されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

Co などの鉄系金属触媒を焼結助剤としたダイヤモンド多結晶体には、用いた焼結助剤が多結晶中に含まれ、これがダイヤモンドの黒鉛化を促す触媒として作用するため耐熱性に劣る。すなわち、不活性ガス雰囲気中でも 700 度程度でダイヤモンドが黒鉛化してしまう。また、この焼結助剤とダイヤモンドの熱膨張差のため、多結晶体内に微細なクラックが入りやすい。さらにダイヤモンドの粒子間に Co などの金属が連続層として存在するため、多結晶体の硬度や強度などの機械的特性が低下する。耐熱性を上げるために上記の粒界の金属を除去したものも知られており、これにより耐熱温度は約 1200℃と向上するが、多結晶体が多孔質となるため強度がさらに大幅に低下する。SiC を結合剤としたダイヤモンド焼結体は耐熱性には優れるが、ダイヤモンド粒同士は結合がないため、強度は低い。また、焼結助剤として炭酸塩を用いたダイヤモンド焼結体は、Co 結合剤による焼結体に比べると耐熱性に優れるが、粒界に炭酸塩物質が存在するため、機械的特性は十分とはいえない。

【0 0 0 4】

一方、ダイヤモンド製造方法として、黒鉛（グラファイト）やグラッシーカーボン、アモルファスカーボンなどの非ダイヤモンド炭素を超高压高温下で、触媒や溶媒なしに直接的にダイヤモンドに変換させることが可能である。非ダイヤモンド相からダイヤモンド相へ直接変換すると同時に焼結させることでダイヤモンド単相の多結晶体が得られる。たとえば、[非特許文献4]や、[非特許文献5] [非特許文献6] には、グラファイトを出発物質として 14-18 GPa、3000 K 以上の超高压高温下の直接変換によりダイヤモンド多結晶体が得られることが開示されている。

【0 0 0 5】

しかし、いずれの方法でも、14 GPa、3000 K を越える超々高压高温条件が必要



で、製造コストが極めて高くなる。また、ダイヤモンド粒子径が粗く、不均一であるため、硬度や強度などの機械的特性が不十分である。それに加えて、この方法で得られるダイヤモンド多結晶体は絶縁体（抵抗率  $10^{13} \Omega \text{cm}$ ）以上であるため、放電加工による機械加工が不可能で、加工コストが膨大になる問題があった。

#### 【0006】

本発明は、以上の従来の技術の問題点を解決するためになされたものであり、切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットとして適用できる、十分な強度、硬度、耐熱性を有し、かつ、低コストの放電加工が可能な、高硬度で導電性のあるダイヤモンド多結晶体を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者らは、上記のような問題を解決するため、超高压高温下で非ダイヤモンド炭素をダイヤモンドに直接変換させる方法において、非ダイヤモンド炭素に、ホウ素を含むグラファイトを不活性ガス中で、機械的に粉碎、均一混合して、数十 nm 以下の超微細もしくは非晶質状としたホウ素含有炭素物質を用いたところ、従来の焼結条件よりも圧力、温度が低い焼結条件においても、粒径数十 nm 以下の粒子が強固に結合し、かつ、導電性のある緻密なダイヤモンド多結晶体が得られることがわかった。そして、このダイヤモンド多結晶体は従来の多結晶体に比べはるかに高硬度で高強度で耐熱性にも優れ、同時に放電加工が可能であることを見いだした。

#### 【0008】

すなわち、本発明による高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体は、非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素物質を出発物質として、超高压高温下で焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換焼結された、実質的にダイヤモンドのみからなる多結晶体であって、ダイヤモンドの最大粒径が 100 nm 以下、平均粒径が 50 nm 以下で、ダイヤモンド粒子内にホウ素を 10 ppm 以上 1000 ppm 以下含むことを特徴とする。ダイヤモンド粒子の粒径を上記範囲に制御することにより、硬度、強度の低下を防ぐことができる。また、ダイヤモンド粒子内のホウ素の濃度は、10 ppm より少ないと、十分な導電性が得られず、放電加工が困難になる。また、1000 ppm を超えると、ダイヤモンド焼結体中に  $\text{B}_4\text{C}$  などの非ダイヤモンド相が析出し、焼結体の機械的性質が低下する。上記の構成により、硬度、強度、耐熱性に優れ、同時に放電加工が可能なダイヤモンド焼結体を提供することができる。

#### 【0009】

本発明による高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体では、比抵抗を、 $10 \Omega \text{cm}$  以下とすることが好ましい。比抵抗が  $10 \Omega \text{cm}$  以下になると放電加工が効率的に行えるからである。

#### 【0010】

本発明による高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体では、該焼結体を構成するダイヤモンドの最大粒径が 50 nm 以下で、平均粒径が 30 nm 以下であることが好ましい。ダイヤモンドの粒径をこれらの数値以下にすることで焼結体の強度を高めることができるからである。

#### 【0011】

また、本発明による高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体では、その硬度が 80 GPa 以上であることが好ましく、同硬度が 110 GPa 以上であることがさらに好ましい。

#### 【0012】

本発明による高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体の製造方法においては、ホウ素を含むグラファイトを不活性ガス中で、遊星ボールミル等で機械的に粉碎して非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質を作製し、これを、温度  $1500^\circ\text{C}$  以上で、ダイヤモンドが熱力学的に安定である圧力条件下で、焼結助剤や触媒の添加なしに直接的にダイヤモンドに変換させると同時に焼結させることを特徴とする。この方法を用いることにより硬度、強度、耐熱性を兼ね備え、放電加工が可能なダイヤモンド焼結体を製造する

ことができる。

#### 【0013】

本発明による高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体の製造方法においては、前記非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質の最大粒径が好ましくは100nm以下さらに好ましくは50nm以下とすることができる。

#### 【0014】

同じく、本発明による高硬度導電性ダイヤモンド多結晶体の製造方法においては、非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質のX線回折図形の(002)回折線の半値幅より求められる結晶子サイズを好ましくは50nm以下、さらに好ましくは10nm以下とすることができる。また、同回折線が認められない非晶質もしくは微細なホウ素を含むグラファイト型炭素物質を使用することも可能である。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

上記の構成により、機械的特性や熱的安定性に優れ、かつ、放電加工が可能なレベルの導電性を有するダイヤモンド多結晶体を製造することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

出発物質として、たとえば、ホウ素を添加したグラファイト粉末を用い、これを、遊星ボールミルなどの粉砕器で、アルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中にて、数時間粉砕混合処理して、最大粒径が100nm以下、好ましくは50nm以下に微粉砕する。この粉砕した微細なホウ素含有グラファイトの平均粒径は、X線回折図形の(002)回折線の半値幅より計算により求めると50nm以下、このましくは10nm以下である。さらには、X線回折図形に(002)回折線が認められないほど微細もしくは非晶質な状態のものであればより好ましい。たとえば100nmを越えるような粗大なグラファイト粒子があると、直接変換後のダイヤモンドも粗粒化し、組織が不均一となる(応力集中サイトが多くなって機械的強度が低下する)ため、好ましくない。以上のような粉砕工程を経て得られた非晶質もしくは微細なホウ素含有グラファイトを、高純度な不活性ガス雰囲気中で、MoやTaなどの金属カプセルに充填する。粉砕後の超微細ホウ素含有グラファイトは非常に活性であるため、これを大気中にさらすと容易にガスや水分が吸着し、ダイヤモンドへの変換、焼結を阻害するので、充填作業も常に高純度な不活性ガス中で行うべきである。次に、超高压高温発生装置を用いて、温度1500℃以上で、かつダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力で所定時間保持することで、前記の非晶質もしくは微細なホウ素含有グラファイトはダイヤモンドに直接変換され、同時に焼結される。このとき、添加したホウ素は、ダイヤモンド結晶粒子の格子サイトに取り込まれ、P型半導体となって導電性が生じる。その結果、微細で粒径の揃ったダイヤモンド粒子が強固に結合した極めて緻密で均質な組織の導電性ダイヤモンド多結晶体が得られる。ダイヤモンド多結晶体中のホウ素の含有量が10ppm以上で、電気抵抗がおおよそ10Ωcm以下となり、放電加工が可能な導電性を示す。また、この多結晶体を構成する粒径は最大100nm以下、あるいは平均粒径が50nm以下、より好ましくは最大粒径50nm以下で、平均粒径30nm以下と、非常に微細かつ均質な組織を有する。このため、この多結晶体は、硬度が80GPa以上、場合によっては110GPa以上と、ダイヤモンド単結晶を越える硬さを持つ。また、金属触媒や焼結助剤を含まないため、たとえば真空中1400℃でも、グラファイト化や微細クラックの発生が見られない。また、ホウ素を不純物として含むため、大気中で加熱すると表面に酸化ホウ素の保護膜が形成され、耐酸化性が向上する。さらに、導電性があるため、放電加工による研磨、切断加工が可能であり、砥石を用いた機械加工に比べ、製品作製コストを大きく削減することができる。したがって、本発明のダイヤモンド多結晶体は、特性的に切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどとして非常に有用であるばかりでなく、低コストで製造、加工が可能である。

#### 【実施例】

#### 【0017】

粒径 1 0 ~ 6 0  $\mu\text{m}$ 、純度 9 9 . 9 5 % 以上のグラファイト 1 0 0 g に、非晶質ホウ素粉末を 0 . 1 g 添加し、直径 5 mm の窒化ケイ素製ボールとともに窒化ケイ素製ポットに入れ、遊星ボールミル装置を用いて、高純度に精製されたアルゴンガス中、回転数 5 0 0 r p m で機械的粉碎を行った。粉碎時間を 1 ~ 2 0 時間と変えて、種々の試料作製を試みた。粉碎後は、高純度アルゴンガスで満たされたグローブボックス内で試料を回収した。粉碎処理後の試料を、S E M または T E M 観察により粒径を調べ、また、X 線回折図形のグラファイトの ( 0 0 2 ) 回折線の半値幅から S c h e r r e r の式より平均粒径 ( 結晶子サイズ ) を求めた。それぞれの、試料を前記グローブボックス中で M o カプセルに充填、密封し、これをベルト型超高压発生装置を用いて、種々の圧力、温度条件で 3 0 分処理した。得られた試料の生成相を X 線回折により同定し、T E M 観察により構成粒子の粒径を調べた。また、強固に焼結している試料については、表面を鏡面に研磨し、その研磨面での硬さをマイクロヌープ硬度計で測定した。実験の結果を表 1 に示す。この結果から、最大粒径 1 0 0 n m 以下、もしくは平均粒径 5 0 n m 以下に粉碎した微粒のホウ素含有グラファイトを出発物質とすると、比較的マイルドな高压高温条件で、ダイヤモンドに変換焼結し、得られた多結晶の硬度は、従来の C o バインダーの焼結体 ( 6 0 ~ 8 0 G P a ) よりはるかに高く、ダイヤモンド単結晶 ( 8 5 ~ 1 1 0 G P a ) と同等もしくはそれ以上であることがわかる。また、ホウ素添加量が 1 0 p p m 以上の多結晶は導電性を示し、電気伝導度は、1 0  $\Omega\text{cm}$  以下で、放電加工が可能なレベルであった。

【 0 0 1 8 】

表 1

|             |   | ホウ素<br>添加量<br>g | 粉碎<br>時間<br>h | 黒鉛粒径                |                      | 合成条件        |         | 生成物 (ダイヤモンド多結晶) |                |             |                          |
|-------------|---|-----------------|---------------|---------------------|----------------------|-------------|---------|-----------------|----------------|-------------|--------------------------|
|             |   |                 |               | 最大<br>nm            | 平均<br>nm             | 圧力<br>G P a | 温度<br>℃ | 最大<br>粒径<br>nm  | 平均<br>粒径<br>nm | 硬度<br>G P a | 抵抗率<br>$\Omega\text{cm}$ |
| 実<br>施<br>例 | 1 | 0.1             | 1h            | 100                 | 35                   | 10          | 2100    | 80              | 40             | 110         | $10^{-2} \sim 10^{-1}$   |
|             | 2 | 0.1             | 2h            | 80                  | 25                   | 10          | 2100    | 50              | 20             | 110         | $10^{-2} \sim 10^{-1}$   |
|             | 3 | 0.1             | 4h            | 50                  | 15                   | 10          | 2100    | 35              | 15             | 120         | $10^{-2} \sim 10^{-1}$   |
|             | 4 | 0.01            | 4h            | 50                  | 15                   | 10          | 2100    | 35              | 15             | 120         | $10^{-1} \sim 5$         |
|             | 5 | 0.1             | 6h            | 30                  | ~10                  | 8           | 1600    | 30              | 10             | 100         | $10^{-2} \sim 10^{-1}$   |
|             | 6 | 0.1             | 10h           | 20                  | <5*                  | 8           | 1500    | 20              | <10            | 85          | $10^{-2} \sim 10^{-1}$   |
| 比<br>較<br>例 | 1 | 0.1             | -             | 60<br>$\mu\text{m}$ | ~10<br>$\mu\text{m}$ | 15          | 2100    | 1 $\mu\text{m}$ | 80             | 75          | $10^{-2} \sim 10^{-1}$   |
|             | 2 | 0.001           | 4h            | 50                  | 15                   | 10          | 2100    | 35              | 15             | 120         | >10                      |
|             | 3 | -               | 4h            | 50                  | 15                   | 10          | 2100    | 35              | 15             | 120         | $\sim 10^{13}$           |
|             | 4 | 0.1             | -             | 20                  | <5*                  | 8           | 1200    | (ダイヤモンドに変換せず)   |                |             |                          |

\* : X 線回折にて、グラファイトの ( 0 0 2 ) 回折線の出現なし。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 1 9 】

以上、本発明の多結晶は、機械的特性や、熱的安定性に非常に優れ、かつ、放電加工が可能な導電性を有するため低コストで加工でき、切削バイトや、ドレッサー、ダイスなどの工具や、掘削ビットなどの工業用途に有用である。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、切削工具などに用いられてきたダイヤモンド焼結体は、焼結助剤として鉄系金属元素を含むため、耐熱性に問題があった。また、鉄系金属を含まないダイヤモンド焼結体では、機械的強度が不足して、工具材料としては使用できず、導電性もないため、放電加工ができず、加工が困難であった。

【解決手段】 非晶質もしくは微細なグラファイト型炭素材料のみを出発原料とし、ホウ素を添加して超高压高温状態でダイヤモンドへの変換と焼結を同時に行い、耐熱性および機械的強度に優れ、さらに放電加工可能な導電性を有するダイヤモンド多結晶体を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 4 1 2 6 4 8 |
| 受付番号    | 5 0 3 0 2 0 3 7 5 1 3    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第五担当上席 0 0 9 4           |
| 作成日     | 平成 1 5 年 1 2 月 1 2 日     |

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月11日

特願 2 0 0 3 - 4 1 2 6 4 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 3 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友電気工業株式会社